

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-087379

(43)Date of publication of application : 12.04.1991

(51)Int.Cl.

C23C 28/00

C23C 4/10

C23C 4/18

C23C 14/06

C23C 14/08

C23C 14/30

C23C 16/32

F01D 5/28

G21B 1/00

(21)Application number : 01-221474

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 30.08.1989

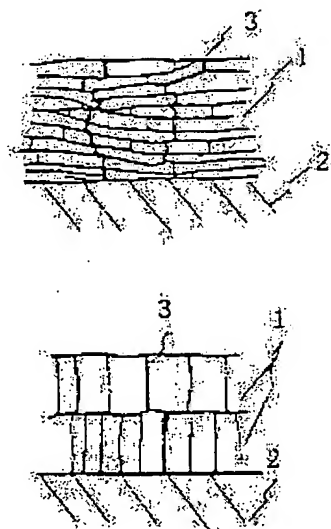
(72)Inventor : KOJIMA YOSHIYUKI  
ONAKA NORIYUKI  
YAMAGUCHI SHIZUKA  
NAKAJIMA SHOICHI  
OGAWA TSUKASA  
DOI MASAYUKI  
KIRIHARA SEISHIN

## (54) GROUND DEVICE PROVIDED WITH ENVIRONMENT ISOLATING HEAT-RESISTANT WALL

(57)Abstract:

PURPOSE: To form the heat-resistant wall capable of relaxing the thermal stress of a coating layer and isolating the environment by exposing the coating layer formed on a heat-resistant base material to high temp. and filling a refractory material in the generated cracks.

CONSTITUTION: An alloy layer of Co-Cr-Al-Y, etc., is provided on the surface of the part of the heat-resistant material 2 of an Ni-based alloy, etc., exposed to high temp. by electron-beam vapor deposition, etc., and a layer of ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc., is furnished on the surface to form an environment isolating refractory coating layer 1. The product is then heat-treated in vacuum to generate a hexagonal crack 3 in the ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer. A refractory isolating material of ZrO<sub>2</sub>, etc., is then filled in the crack 3 by the solgel method, etc. A ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer is again formed on the surface and heated, and the generated crack 3 is filled with the isolating material. In this case, the cracks 3 are generated in the first and second layers at a place different from each other. The corrosion of the heat-resistant member is prevented over a long period in this way.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 平3-87379

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)4月12日

C 23 C 28/00  
4/10  
4/18

B

6813-4K  
6886-4K  
6686-4K※

審査請求 未請求 請求項の数 12 (全16頁)

⑭ 発明の名称 環境遮断用耐熱壁を備えた地上機器

⑮ 特 願 平1-221474

⑯ 出 願 平1(1989)8月30日

⑰ 発 明 者 児 島 慶 享 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研  
究所内  
⑰ 発 明 者 大 中 紀 之 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研  
究所内  
⑰ 発 明 者 山 口 静 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研  
究所内  
⑰ 発 明 者 中 島 昌 一 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研  
究所内  
⑱ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地  
⑲ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外2名  
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

環境遮断用耐熱壁を備えた地上機器

2. 特許請求の範囲

1. 高温に曝される部分が、耐熱材料からなる基体上に形成された環境遮断用耐火性被覆層を有する環境遮断用耐熱壁を備えた地上機器において、予め該被覆層をその形成温度よりも高い温度に曝して該被覆層と該基体との熱膨張の差によつて被覆層中に生成した割れ及びその割れ内部に充填された耐火性充填物を有する環境遮断用耐熱壁を備えたことを特徴とする地上機器。
2. 上記環境遮断用耐熱壁と該基体との間に結合中間層を設けたことを特徴とする請求項1記載の地上機器。
3. 上記基体がカーボン繊維とカーボン粉との焼結体からなる複合体で、上記被覆層及び充填材が炭化物、窒化物、酸化物のいずれか一つもしくはそれらの組み合わせからなることを特徴とする請求項1記載の地上機器。

4. 高温に曝される部分が、金属材料からなる基体上に形成された環境遮断用耐火性被覆層を有する環境遮断用耐熱壁を備えた地上機器において、予め該被覆層をその形成温度よりも高い温度に曝して該被覆層と該基体との熱膨張の差によつて該被覆層中に生成した割れ及びその割れ内に充填された耐火性充填物を有する環境遮断用耐熱壁を複数層備えたことを特徴とする地上機器。
5. 上記環境遮断用耐熱壁と該基体との間に中間結合層を設けたことを特徴とする請求項2記載の地上機器。
6. 上記被覆層及び充填材が炭化物、窒化物、酸化物のいずれか一つもしくはそれらの組み合わせからなることを特徴とする請求項4記載の地上機器。
7. 高温プラズマに曝される部分が、耐熱材料からなる基体に形成された環境遮断用耐火性被覆層を有する環境遮断用耐熱壁を備えた地上機器において、予め該被覆層をその形成温度よりも

高い温度に曝して該被覆層と該基体との熱膨張の差によつて被覆層中に生成した割れ及びその割れ内に充填された耐火性充填物からなる環境遮断用耐熱壁を複数層備えたことを特徴とする地上機器。

8. 該基体がカーボン繊維とカーボン粉との焼結体からなる基体が高圧燃焼ガスに曝されるガスタービンの一部を構成することを特徴とする請求項7記載の環境遮断用耐熱壁を備えた地上機器。
9. プラズマ状態のガスと近接する部分が、耐熱性基体とプラズマ状態のガスとの反応を遮断する耐火性被覆層とで構成された炉壁を有する核融合炉において、運転に入る前に該被覆層がその形成温度よりも高い温度に曝されて該被覆層と該基体との熱膨張の差によつて該被覆層中に生成した割れ及びその割れ内部に充填された耐火性充填物を有することを特徴とする核融合炉。
10. 該基体がカーボン繊維とカーボン粉との焼結体と金属材料との積層構造からなり、前記プラ

ズマに接する側のいずれかに冷却媒体用空隙を設けた請求項8記載の核融合炉。

11. 高温に曝される部分が、耐熱材料からなる基体上に形成された環境遮断用耐火性被覆層を有する環境遮断用耐熱壁を備えた地上機器において、予め該被覆層を該機器の運転温度よりも高い温度に曝して該被覆層と該基体との熱膨張の差によつて被覆層中に生成した割れ及びその割れ内部に充填された耐火性充填物を有する地上機器用環境遮断用耐熱壁。
12. 上記基体がカーボン繊維とカーボン粉との焼結体からなる複合体で、上記被覆層及び充填材が炭化物、窒化物、酸化物のいずれか一つもしくはそれらの組み合わせからなることを特徴とする請求項11記載の環境遮断用耐熱壁。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、基材と熱膨張の異なる材料を基材の表面に被覆した環境遮断用耐熱壁を備えた地上機器及びそれに用いる環境遮断用耐熱壁に関する。

#### 〔従来の技術〕

基材の表面に基材と熱膨張の異なる材料を被覆することにより、基材が特定の高圧環境に曝されるのを防止することを目的とする環境遮断用耐熱部材の用途は数多く、産業上多様な要求がある。特に、高温に曝される部材においては基材と被覆層の熱膨張の差に起因する熱応力による被覆層の損傷が生じ、被覆層の本来の目的である環境遮断特性が十分発揮できない場合がある。従つて、従来の公知の被覆層は、特開昭62-156938号にあるように被覆層中に生じる熱応力の低減化をはかり、被覆層に損傷が生じ難くする方法である。この方法は例えば被覆層の組成を、基材の表面から被覆層の表面の間で順次変化させ、被覆層の内部に熱応力の最大値を示すようにし、被覆層の損傷の起点となり易い被覆層の表面、或いは被覆層と基材との境界部等に熱応力が最大値にならないようにし、被覆層の損傷を生じ難くするものである。

しかし、このような被覆層を設けた材料は、例えば高温状態での化合物と金属材料との拡散及び

反応、化合物と基材を構成する材料との拡散及び反応、被覆層中の内部欠陥中のガス成分の膨張等の問題があり、高温での使用時に被覆層の状態変化が生じ新たな応力が発生し、被覆層が損傷する。

一方、特開昭62-182263号公報にはプラズマ溶射膜の細孔に封孔処理する工程を繰り返して、耐食性のセラミック層を形成する技術が開示されている。

この方法の場合、成膜温度が部材の使用温度より低い場合、部材を高温で使用時に熱応力により新たなクラックが生じ、そのクラックが起点となり酸化が基材に進行する。成膜温度が部材の使用温度より高い場合、被覆層を形成後に被覆層中に熱応力によりクラックが生じる。同様に、航空宇宙技術研究所報告TR-946「低推力貯蔵性推進エンジン用炭素複合材燃焼器の試作試験」

(1987年10月)には、C/C母材上に形成したSiCコーティングに生じた微細なクラックにテトラエチルオルソシリケートを塗布し、適当な温度で熱処理し、クラックを埋めることが記載

されている。

その他、特開昭63-38565号公報には、レーザー光をセラミック膜に照射してあらかじめクラックを形成して応力を緩和する技術が開示されている。

また、特開昭56-54905号公報及び特開昭58-16094号公報には、金属基体上のセラミック層を熱処理して細かいクラックを多数形成し応力緩和を図ることが記載されている。これらはいずれも応力緩和には効果があるが、腐食環境から基体材料を守るには不十分である。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上記従来技術は組成を連続的に変化させ、熱応力を制御する構造の材料では、高温状態で使用した場合の材料の状態変化（拡散、反応等）の考慮がなされておらず、これらの変化により新たな応力が生じる結果材料の一部が損傷する。又、組成を制御しない単一被覆層では、高温で被覆層を形成するCVD法等の場合基材と被覆層の熱膨張差による熱応力で成膜後被覆層中にクラックが生じ、高温条件下で長時間、或いは高温加熱を繰り返す

熱負荷サイクル条件下で、クラックの先端部を起点として基材の損傷が生じるという問題点があった。

更に、溶射等の低組成膜法の場合、高温条件下で部材を使用した際、被覆層と基材との熱膨張差による熱応力で被覆層が損傷し、その損傷部を起点として被覆層が破損に至るといった問題点があった。

本発明の目的は、耐熱性基体と熱膨張の異なる耐火性被覆層を基体表面に設けた環境遮断用耐熱壁を備えた地上機器において、該被覆層の熱応力緩和作用と環境遮断特性の両方の特性を有した高信頼性被覆層を設けた環境遮断用耐熱壁を提供することである。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的は、高温に曝される部分が、耐熱材料からなる基体上に形成された環境遮断用耐火性被覆層を有する環境遮断用耐熱壁を備えた地上機器において、予め該被覆層をその形成温度よりも高い温度に曝して該被覆層と該基体との熱膨張の差によつて被覆層中に生成した割れ及びその割れ内

部に充填された耐火性充填物を有する環境遮断用耐熱壁によって達成することができる。

本発明の要点は、1) 熱応力を緩和するクラックの形状方法、2) クラック内部への環境遮断物の充填である。本発明者らはクラックの形状を制御する上で、被覆層の組織構造が重要であることを見出し、第1図～第8図に示す種々の形状のクラックを有する被覆層を形成した。

第1図では被覆層断面に直線上のクラックを形成し、かつ、そのクラックが被覆層内で不連続になっている。このような形状のクラックは被覆層の組織が柱状である場合、その柱状粒の境界に沿つてクラックを生じさせたものである。熱応力による被覆層の損傷は被覆層内の弱い部分に沿つて生じる為、上記のようにクラックは主に柱状粒境界に沿つて生じる。従つて第1図の本発明の被覆層は被覆層を二層化し、第一層のみで先ず熱応力による被覆層の損傷（クラックの形成）を行ない、しかる後、その上に第二層を設け、同様にクラックを形成することにより得ることができる。この

ようなクラックは、被覆層を更に多層化することによつても形成することができる。柱状組織から成る被覆層を形成する方法としては、主に被覆層を形成する際の基材の温度を高くすることによつて可能である。又、被覆層の形成速度を遅くすることも有効である。熱応力による被覆層の損傷（クラックの形成）を行う方法としては、被覆層の形成時の基材温度が高い場合、被覆層形成後の冷却時の熱応力を用いる方法、或いは、被覆層形成後、再度加熱処理を行ない熱応力による損傷を生じせしめる方法がある。この際の加熱処理は、被覆層を有した耐熱部材の使用温度と同等もしくはそれ以上の温度に加熱するのが望ましい。

又、上記の様なクラックは被覆層の表面から観察した場合、亀甲状の形態であり、その1ヶのクラックの大きさ、クラックを形成する割れの幅は重要である。本発明者らの検討結果、クラックの大きさとクラックの割れの幅とは相関性が認められ、クラックの大きさが大きくなるとクラックの割れ幅が大きくなる結果が得られた。クラックの

割れ幅は環境物質の浸透を防止する遮断物を充填する上で重要であり、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の微細な割れにはC V I等の方法を用いても遮断物を充填することが困難であつた。

又、 $50\mu\text{m}$ 以上の割れにはゾル・ゲル法を数回繰り返しても遮断物の十分な充填は困難であつた。一方、クラックの割れ幅の大きさは、熱負荷を繰り返す場合、被覆層の耐久性を支配する。特に、クラックの割れ幅が大きい場合、クラックの割れの先端部は遮断物が十分に充填されていなければ、応力集中部となり、被覆層の新たな損傷の起点となる。従つて、本発明ではクラックの割れ幅を $0.5\sim 50\mu\text{m}$ にすることが望ましい。このようなクラックの寸法の制御は、被覆層の厚さ、組織等を制御することによつて可能である。クラックの割れ幅は被覆層の厚さが厚い場合大きくなり、又、柱状組織の1ヶの柱状粒の大きさが大きいほど大きくなる。従つて、耐熱部材の使用温度が高い場合、個々の被覆層の厚さを薄くし、多層化する方法、或いは柱状組織を細かくする方

法で対応することができる。柱状組織を細かくする方法としては被覆層の形成時の基材温度の低減、被覆層の形成速度の高速化がある。

又、クラック内部に環境遮断物質を充填する方法としてはC V I、或いは、ゾル・ゲル法が有効であり、これらの方法を用いた処理は第1層を形成した後行ない、その後、その上に第2層を形成し、その後再度、第2層のクラック内部に充填するという方法を用いる。このようにして形成した本発明の被覆層は、クラックが不連続であるため、クラックを通じての環境浸透が生じ難く、又、クラックによる熱応力の緩和作用も十分なものになる。又、クラックの内部には環境浸透を防止する遮断物を充填することにより、耐久性は更に優れたものになる。

第2図は被覆層の組織が層状に粒子が積層した構造の場合の断面模式図を示す。このような組織の被覆層は溶射で形成した場合得られ易い。このような組織の被覆層は熱応力により第2図に示すように複雑な形状のクラックを生じる。その理由

として、被覆層が層状組織であるため、クラックは断面組織上直線的にはならず積層した偏平粒子の積層欠陥部に沿つて生じ易い。

このような形状のクラックにおいてはクラックを通じての環境物質の浸入が生じ難い。そしてこのクラック内部に遮断用材料を充填することにより、その効果は更に向上する。又、クラックは、被覆層を形成した後、加熱処理を行うことにより形成できる。クラックの割れ幅の大きさは加熱処理温度が高い程、被覆層厚さが厚い程大きくなる。従つて、温度、厚さを制御することにより、クラックの割れ幅を $0.5\sim 50\mu\text{m}$ とし、クラック内部に遮断物を充填することができる。

第3図は柱状の組織の被覆層と粒状の組織の被覆層、第4図は大きさの異なる粒状の組織の被覆層を組み合わせた断面模式図を示す。被覆層の組織は形成時の基材温度が高く、形成速度が遅い場合、柱状の組織になるが、基材温度が低く被覆部材では第3図～第6図に示す被覆層を用いることにより、部材を使用している際のクラックの成長、伝

播を防止することができる。又、このような効果を更に發揮する上で、被覆層の組織だけでなく、被覆層を構成する材料を異なつたものを用いるのも有効となる。この場合、材料の物性値（熱膨張、ヤング率）、強度が異なる為、その効果は顕著になる。又、第7図に示すように、中間に組織の異なつた被覆層、或いは異なつた材料からなる被覆層を設けた構造も有効である。

なお、第1図～第7図において、被覆層の下部は基材、或いは、金属材料等の中間層であつても良い。

第8図は本発明の被覆層において、クラック内部の環境浸透防止用の遮断物の充填状態を示す断面模式図である。環境浸透の要因としては酸化、腐食、プラズマガス等である。従つて、クラックの内部は理想的には完全に充填されているのが望ましいが、工業的には必ずしも実現することはない。形成速度が遅い場合、粒状の組織となるが、このような場合、柱状の組織の被覆層中のクラックの形状に比べ、クラックは必ずしも直線的

ではない。これは、クラックが伝播していき易い経過が柱状組織ほど明確でない為である。

しかし、第2図の積層組織ほど複雑な形状ではない。従つて、第3図、第4図に示すように異なった組織を有する被覆層を形成した場合、被覆層全体ではクラックの形状は複雑となり、環境物質の浸透は生じ難い。第5図、第6図は積層構造の組織の被覆層との組み合せた断面模式図を示す。この場合、被覆層全体でクラックの形状は更に複雑になり、環境浸透は生じ難くなる。このような組織の異なる被覆層を組み合せた場合、それぞれの被覆層内でのクラックの形状が異なるため、種類のクラックの組み合せにより以下の様な効果が發揮できる。

被覆層を設けた部材中に温度勾配が生じる場合（被覆層表面が加熱され、基材側が冷却される）、被覆層の表面部は温度が高くなり熱応力も大きくなる。このような場合、第8図に示したいずれの状態の充填方法によつても、環境物質の浸透を防止することができる。

ル法を用い  $ZrO_2$  をクラック内部に充填した。その方法は真空含浸、焼成を繰り返すもので、焼成温度は700℃で、5回繰り返した。しかる後、その表面に再度、電子ビーム蒸着により  $ZrO_2 - 8\% Y_2O_3$  を約200  $\mu m$  形成した。その条件は上記の  $ZrO_2 - 8\% Y_2O_3$  の第1層の形成条件と同様である。しかる後、第1層と同様の加熱処理、ゾル・ゲル法によりクラックの形成・遮断物の充填を行なつた。

このようにして形成した本発明の被覆層は第1図と同様で、 $ZrO_2 - 8\% Y_2O_3$  の柱状組織となつており、第1層と第2層のそれぞれの被覆層中にクラックが形成され、その内部は  $ZrO_2$  ではほぼ充填されていた。又、クラックは第1層と第2層でそれぞれ異なつた場所に生じ、両層を貫通したものは認められなかつた。このようにして作製した  $ZrO_2$  系被覆層を有した試験片を用い第9図に示す評価法で耐久性の試験を実施した。評価は加熱源として50 kWのプラズマアークを用い、プラズマアーク中にノズルを介して  $NaCl$

#### (実施例)

##### 実施例1

Ni 基合金(Rene' 80)を基材とし、その表面に  $Co - 20Cr - 12Al - 0.5Y$  から成る合金層を設け、その表面に  $ZrO_2 - 8\% Y_2O_3$  被覆層を設けた。合金層の厚さは100  $\mu m$ 、被覆層は400  $\mu m$  である。合金層の形成は電子ビーム蒸着法で行なつた。その条件は、電子ビーム出力15 kWで  $10^{-5}$  Torrの真空中で、基材温度500℃で形成した。その後、 $ZrO_2 - 8\% Y_2O_3$  を蒸着源とし、電子ビームの加速電圧10 kV、ビーム電流1500 mAで  $10^{-5}$  Torrの真空中で、基材温度600℃で被覆層を形成した。

$ZrO_2 - 8\% Y_2O_3$  の被覆層形成速度は20  $\mu m/h$  である。上記の条件で約200  $\mu m$  の被覆層を形成した後、 $10^{-5}$  Torrの真空中で1200℃、1 h 加熱処理を行なつた。その結果、 $ZrO_2 - 8\% Y_2O_3$  被覆層は1ヶのクラックの大きさが2~4 mmで、クラックの割れ幅が5~10  $\mu m$  の亀甲状クラックが全面に生じた。つぎに、ゾル・ゲ

-  $Na_2SO_4$  水溶液を添加した。試験片は基材側を水冷し、試験片内の熱流束を  $1 \times 10^6$  kcal/h  $\cdot m^2$  とした。

$ZrO_2$  系被覆層の表面温度は1200℃であり、400  $\mu m$  の厚さの被覆層中には約400℃の温度差が生じていた。このような条件で、プラズマアークをON-OFFし加熱、冷却を繰り返した。この評価は、高温腐食環境にさらされるガスタービン部材を模擬したもので、熱流束等の熱的條件は実機とほぼ同等である。なお、比較材として、米国特許第4095003号に示されている電子ビーム蒸着法による試験片(試験片No 101)、及び、上記の作製法においてゾル・ゲル法による環境浸透防止処理を行なわなかつた場合(試験片No 102)、更に、上記の作製法で、400  $\mu m$  の  $ZrO_2 - 8\% Y_2O_3$  被覆層を形成し、その後、加熱処理を行なつた場合(試験片No 103)を比較材として用いた。

又、上記の作製法で、400  $\mu m$  の  $ZrO_2 - 8\% Y_2O_3$  被覆層を形成し、その後ゾル・ゲル法

処理を行なった場合(試験片104)、同様に200 $\mu$ mのZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆層を形成し、その後ゾル・ゲル法処理を行い、更に200 $\mu$ mの被覆層形成。ゾル・ゲル法処理を行なった場合(試験片105)を比較材として用いた。

試験前、試験片№101, 104, 105はZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆層中にクラックは認められなかった。第1表は300回の加熱・冷却の繰り返し試験の結果を示す。本発明の被覆層を設けた場合(試験片№10)は何ら損傷は認められなかったが、他の試験片は50~100回で損傷が生じた。損傷部の観察結果、試験片№101, 104, 105はZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆層中にクラックが生じ、そのクラックは合金層まで達していた。そして、その部分で合金層の腐食が進行していた。被覆層の損傷は合金層の腐食により、ZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆層との密着力が低下したため生じていた。

又、試験片№102, 103もほぼ同様の損傷形態であった。

度差は150℃である。実施例1と同様の試験の結果、本発明の被覆層は300回の繰り返しで何ら損傷は認められなかった。

#### 実施例3

実施例1と同様の材料を用いプラズマ溶射法で本発明の被覆層を作製した。合金層の形成条件はプラズマ出力40kWでAr-H<sub>2</sub>プラズマを用い、50TorrのAr雰囲気中で溶射した。基材温度は600℃である。しかる後、プラズマ出力55kWでAr-H<sub>2</sub>プラズマを用いZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を溶射した。溶射時の基材温度は170℃である。その後、実施例1と同様の加熱処理を行ない、更にゾル・ゲル法処理を実施した。

なお、本実施例においても、加熱処理のみ行なった試験片(試験片№201)、加熱処理、ゾル・ゲル法処理のいずれも行なわなかった試験片(試験片№202)、ゾル・ゲル法処理のみを行なった試験片(試験片№203)を作製し、実施例1と同様の条件で耐久性試験を実施した。なお、試験前の本発明の試験片の断面観察の結果は第2

#### 実施例2

Cu製基材を用い実施例1と同様の材料、方法を用いて本発明の被覆層を形成した。なお、この場合、合金層厚さは50 $\mu$ m、ZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆層厚さは50 $\mu$ mである。なお、ZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆層は第1層、第2層をそれぞれ25 $\mu$ mとした。なお、本実施例では加熱処理の温度を900℃とし、実施例1と同様に第1層、第2層のそれぞれにゾル・ゲル法処理を行なった。第9図に示す評価装置を用い実施例1と同様に耐久性評価を実施した。図において、試験片(Cu基材上に上記コーティングを施したもの)22にプラズマ発生ガン20によりプラズマ21を照射し、かつ試験片22の背面から冷却水供給系25から冷却ノズル24により水を供給する。更に、塩水供給系27から塩水噴霧ノズル26により塩水をプラズマ中に供給する。なお、プラズマアークの出力は80kWで、熱流束は7 $\times$ 10<sup>4</sup>Kca/h $\cdot$ m<sup>2</sup>で、ZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆層の表面温度は900℃、50 $\mu$ mの厚さの被覆層中の温

度と同様で、クラックの大きさが2~4 $\mu$ mでクラックの割れ幅が3~10 $\mu$ mの植生形状のクラックが形成されており、そのクラック内の大部分にZrO<sub>2</sub>が充填されていた。表面観察の結果、クラックは亀甲状に形成されていた。耐久性試験の結果は第1表に示したように、本発明の被覆層を設けた場合

(試験片№20)は300回で健全であったが、試験片№201, 202は70~90回で損傷していた。なお、損傷部分の観察結果は実施例1と同様であった。

第1表

試験片No.	試験結果
10	300回で損傷なし
101	49回で損傷
102	52回で損傷
103	98回で損傷
104	60回で損傷
105	57回で損傷
20	300回で損傷なし

試験片No.	試験結果
201	70回で損傷
202	92回で損傷
203	70回で損傷

## 実施例4

第10図は実施例3の本発明の被覆層を設けたC<sub>0</sub>基超合金製のガスタービン用静翼を示す。第10図中の翼面10及び上下のガスパス部11、12に本発明の被覆層13を設けた。このガスタービン用静翼を用いて実機タービンを模擬した燃焼試験を300時間行なった結果、被覆層に何ら損傷は認められなかった。

## 実施例5

第11図は実施例1の本発明の被覆層を設けたNi基超合金製のガスタービン動翼を示す。第11図中斜線部で示した翼前縁の部分に本発明の被覆層13を設けた。このガスタービン用動翼を用いて実機タービンを模擬した燃焼試験を300時間行なった結果、被覆層に何ら損傷は認められ

なかった。

## 実施例6

第12図は水冷、或いは液体水素冷却型燃焼器の断面模式図を示す。基材14はCu製で、ろう材15で貼り合せた構造を有し、被覆層を設けた方が燃焼側である。実施例2と同様の本発明の被覆層13を設けた模擬燃焼器を作成し、1400℃の燃焼ガスを用いて試験を実施した。第12図中空隙16内部に冷却水を流し試験した。その結果、約300時間の試験後、本発明の被覆層は何ら損傷は認められなかった。又、このような水冷方式燃焼器は燃焼試験における熱流束が $7 \times 10^6 \text{ kcal/h} \cdot \text{m}^2$ であり、50 $\mu\text{m}$ 厚さのセラミックス被覆層により、計算上70℃の過熱効果が得られる。

## 実施例7

黒鉛繊維と黒鉛マトリックスから構成される黒鉛複合材(C/C材)を基材として基い、その表面にCVD法によりSiC被覆層を形成した。CVD法としてSiC<sub>2</sub>を用い処理温度を1200

～1600℃の範囲でSiC被覆層を形成した。被覆層の形成速度は処理温度、SiC<sub>2</sub>のガス供給量で制御し、20～80 $\mu\text{m/h}$ の範囲で行なった。第2表は種々の条件で形成したSiC被覆層の断面組織観察結果を示す。第2表から明らかなようにCVD条件を変えることによりSiC被覆層の組織を制御することができた。又、C/C材とSiCとは熱膨張の差が大きいため、SiCを成膜した後、被覆層中にクラックが生じていた。

第2表

試験片	温度℃	速度 $\mu\text{m/h}$	SiC被覆層の組織
A	1600	80	柱状、柱状組織の大きさ 15～25 $\mu\text{m}$
B	1600	40	" 10～20 $\mu\text{m}$
C	1500	60	" 10～20 $\mu\text{m}$
D	1500	30	" 5～10 $\mu\text{m}$
E	1400	20	柱状、粒状組織の大きさ 10～25 $\mu\text{m}$
F	1400	10	" 10～15 $\mu\text{m}$
G	1300	40	" 10～20 $\mu\text{m}$
H	1300	20	" 5 $\mu\text{m}$



本実施例では第3表に示すように第1層と第2層のCVD条件を種々組み合わせた試験片を作製した。第3表中の加熱処理は $10^{-5}$ Torrの真空中で1600℃、1hの加熱である。

第3表

試験片名	第1層		第2層	
	CVD法	加熱処理	CVD法	加熱処理
S-101	A	あり	—	—
S-102	C	あり	—	—
S-103	G	あり	—	—
S-104	E	あり	—	—
S-105	G	あり	B	あり
S-106	H	あり	E	あり
S-107	F	あり	A	あり
S-108	D	あり	B	あり
S-109	B	なし	—	—
S-110	G	なし	—	—
S-111	B	なし	—	—
S-112	G	あり	—	—
S-113	G	なし	B	なし
S-114	G	あり	B	あり
S-115	G	なし	B	なし
				ソル・ゲル
				あり
				あり
				あり
				あり
				あり
				あり
				あり
				あり
				なし
				あり
				なし
				なし
				なし

第1層のSiCを形成後、ソル・ゲル法を用いてSiO<sub>2</sub>をクラック内に充填した。その方法はテトラエチルオルソシリケートを真空含浸処理し、その後、300℃で熱分解させる工程を約5回繰り返した。その後、第2層のSiCを形成し、更に上記のソル・ゲル法で、第2層のSiC被覆層のクラック中にSiO<sub>2</sub>を充填した。又、一部の試験片では、第1層のみの被覆層を設けたものも作製した。試験片の断面組織観察結果、本発明の被覆層であるS-108は第1図の断面模式図と同様で、第1層と第2層は柱状組織で構成され、それぞれの被覆層中に割れ幅が5~10μmのクラックが形成されており、そのクラック内部には、SiO<sub>2</sub>が充填されていた。

S-105、S-107は第3図、S-106は第4図と同様の組織で、第1層と第2層のそれぞれの被覆層中には割れ幅が5~10μmのクラックが形成されており、その内部にはSiO<sub>2</sub>がほぼ充填されていた。なお、S-109~S-115は比較のための試験片である。なお、本実施

例では第1層の厚さを75μm、第2層の厚さを75μmとした。

このような被覆層を有した試験片の耐久性試験として第13図に示す酸化試験装置、第14図に示すプラズマ酸化試験装置を用いて実施した。第13図に示す装置は第9図とほぼ同じで、冷却系をもうける代りに熱電対28で試験片温度を測定したものである。第14図において、試験片34を保持治具35を設け、排気系37を有するチェンバー36に入れた。高周波電源31により高周波コイル30でガス供給系32より供給されるガスをプラズマ化し、プラズマ33を形成し、試験片に風射する。酸化試験は第13図に示した50kWのプラズマアークを用いて大気中で加熱するもので、プラズマアークをON/OFFして試験片の加熱冷却を繰り返した。この場合の試験片の加熱温度は1600℃で約3分間加熱しその後、空冷で室温まで冷却した。冷却時間は約20分間である。本実施例では100回の加熱・冷却を繰り返した。その結果を第4表に示す。評価は試験

前と比べた重量減少量で行なった。S-101～S-108の本発明の被覆層の場合、重量減少量は0.2%以下であつた。又、試験後の断面観察結果においても、被覆層、基材いずれも健全であつた。

一方、S-109～S-115の比較材は重量変化率は大きく、断面観察の結果、被覆層のクラック先端部の基材は酸化消耗が進行していた。特にS-111、S-113は試験後、試験時の熱食荷による新たなクラックが生じ、その部分での損傷が進行していた。

又、ゾル・ゲル法処理を行なわなかつた場合、損傷の程度は大きかつた。プラズマ酸化試験は第14図に示した100kWの高周波電源を用い酸素ガスプラズマを発生させ、その中に試験片を入れて評価する方法である。試験片の加熱温度は1700℃で、約20分間加熱した。評価は試験前と比べた重量減少量で行なった。第4表はその結果を示す。本発明の被覆層を設けたS-101～S-108は重量減少量は1%以下であつた。

第4表

試験片 No.	重量減少率(%)	
	繰り返し酸化試験	プラズマ酸化試験
S-101	0.1	0.7
S-102	0.1	0.5
S-103	0.2	0.8
S-104	0.1	0.8
S-105	0.2	0.9
S-106	0.1	0.6
S-107	0.1	0.5
S-108	0.1	0.4
S-109	12.0	損傷著しく評価困難
S-110	10.5	"
S-111	8.5	25
S-112	13.0	損傷著しく評価困難
S-113	6.4	18
S-114	10.5	損傷著しく評価困難
S-115	9.6	"

実施例8

また、S-109～S-115の比較材は重量減少量が10%以上で著しい場合、試験片の損耗が著しく重量評価が困難なものもあつた。

このように本発明の被覆層を設けたC/C材は高温耐久性に優れたものである。

実施例7の2層の被膜から耐酸化性被覆層を設けた耐酸化耐熱カーボン部材を用い、第15図に示す構成の耐熱部材を形成した。即ち、耐酸化被覆層51を表裏両面に持つC/Cコンポジット板52である耐酸化耐熱カーボン部材の厚さを5mmとし、この耐酸化耐熱カーボン部材に10mm厚さのアルミナ系多孔質の断熱材53と本体を構成する3mm厚さのNi基耐熱合金板54を順次接して組み合わせた耐熱部材Aを作製した。このような耐熱部材では耐酸化耐熱カーボン部材が加熱側となる。

比較のために、実施例7で述べたのと同様の単層被膜の公知の耐酸化耐熱カーボン部材の厚さを5mmとし、これに10mm厚さのアルミナ系多孔質断熱材53と3mm厚さのNi基耐熱合金板54を順次接して組み合わせて耐熱部材Bを作製した。

これら耐熱部材の耐久試験は第13図に示す試験装置を用いて実施した。この試験装置については実施例7の説明の中で述べたので、ここでは省略する。耐久試験では、まず耐熱部材の耐酸化耐

熱カーボン部材側をプラズマジェットにより加熱し、Ni基合金側は圧縮空気をういて冷却した。この時、放射温度計により測定した結果、加熱側である耐酸化耐熱カーボン部材の表面温度は1800℃で、冷却側のNi基耐熱合金側は約700℃であった。

一方、プラズマジェットをOFFし、冷却空気を流したままにした場合、約5分間で耐酸化耐熱カーボン部材表面温度は350℃となった。このような温度傾斜場中で、実施例7と同様の加熱冷却サイクルを行なう評価試験を実施した。その結果、本実施例の耐熱部材Aでは加熱冷却100回の繰り返し後もC/Cコンポジット材は健全で、Ni基耐熱合金の温度の変化は認められなかった。また、公知の被覆層を有した耐酸化耐熱カーボン部材は、加熱冷却100回の繰り返し後著しく損傷し、加熱側から見た場合、アルミナ系断熱材が露出し、その表面が一部損傷していた。その結果、断熱部材Bの断熱特性が低下し、加熱時のNi基耐熱合金の温度は900℃になった。

上記のように空隙を設けた構造の耐熱部材は空隙中に冷媒を流すことができるので、耐酸化耐熱カーボン部材側から加熱した場合、高温耐熱材である耐酸化耐熱カーボン部材による断熱作用、及び空隙中を流れる冷媒による冷却作用により、構造部材の温度低減化を達成できる。

第17図は第16A図に示すのと同様の耐熱部材で構成した燃焼器部品の断面模式図を示す。燃焼器部品は円筒形でその内筒内部で燃焼を行なう。従って燃焼器部品内面は高温に曝される。公知の燃焼器部品は金属材料の構成体の温度を低減化するため圧縮空気による冷却を行なっている。しかるに、このような方法では燃焼ガス中に冷却媒体を導入することになり燃焼ガス温度の低下を招く。本実施例の構造の燃焼器部品の場合、燃焼ガスと接する部材として高温強度、高温耐久性に優れた耐酸化耐熱カーボン部材57を用いるため、燃焼ガスと接する部材表面にフィルム状の冷却を行なう必要はない。更に耐酸化耐熱カーボン部材57とNi基耐熱合金製の構造部材55との間の空

このように本実施例の耐熱部材Aは優れた耐久性を有したものであり、耐熱部材Aの構成体であるNi基耐熱合金の温度を低く維持できる。このような構成の耐熱部材は高温部材として有効である。

実施例7の2層の耐酸化被覆を有する耐酸化耐熱カーボン部材を用い、第16A図及び第16B図に示すような冷却媒体を流す空隙を設けた構成の耐熱部材を作製した。第16A図に示す耐熱部材は、耐酸化被覆層51を両面に被覆されたC/Cコンポジット52からなる厚さ5mmの耐酸化耐熱カーボン部材57と構造部材55と組み合わせ、Ni基耐熱合金製の構造部材55側の合わせ部に冷却媒体を流す空隙56を設けたものである。また第16B図に示す耐熱部材は、C/Cコンポジット52の裏面に冷却媒体用の空隙56を設け、表裏両面に実施例7の2層の耐酸化被覆51を被覆し、空隙を除く厚さが5mmの耐酸化耐熱カーボン部材57と、その裏面に構造部材55を合わせたものである。

隙56のみに圧縮空気を流すことにより構造部材を有効に冷却でき、燃焼ガス中に圧縮空気を混入させることはない。

従って、本実施例の燃焼器部品は従来の構造の燃焼器部品に比べ燃焼ガスの温度の低下が著しく少なくなる。又、本実施例の燃焼器部品の構造部材55として、金属材料或いはセラミックス材料のいずれをも用いることができる。特に、セラミックス材料を用いた場合、燃焼ガスの着火或いは消火の際発生する熱衝撃を耐酸化耐熱カーボン部材57が吸収し、セラミックス部材の損傷を防止するという利点も生じる。

第18図は第16B図に示すのと同様の耐熱部材で構成したタービン翼の断面模式図を示す。タービン翼は燃焼ガス中に曝されるため翼外表面は高温になる。公知のタービン翼は金属材料、或いは金属材料にセラミックスをコーティングした構成体から成るものであり、それらの構成体の温度を低減化するため圧縮空気による冷却を行なっている。

その冷却方法はタービン翼内部を中空構造にし、その内部を冷却し、その後翼の後縁側から冷却空気を燃焼ガス中に放出する構造、更にタービン翼面に小孔を設け、その小孔から圧縮空気を吹き出し燃焼ガスに曝されるタービン翼の外表面にフィルム状の冷却を行なう構造等がある、これらの方法はいずれも多量の圧縮空気を必要とするためタービン効率の低下を招く。

又、冷却媒体は燃焼ガス中に放出される為、燃焼ガス温度の低下を招く。本実施例のタービン翼の場合、燃焼ガスに曝されるタービン翼の外表面は高温強度、高温耐久性に優れた耐酸化耐熱カーボン部材57で構成される構造であるため、燃焼ガスと接する部材表面にフィルム状の冷却を行なう必要がない。

耐酸化耐熱カーボン部材57の断熱作用の為、耐酸化耐熱カーボン部材57とNi基耐熱合金製の構造部材55との空隙56に流す冷却空気量も少なくすむ。従って、本実施例のタービン翼は従来の構造のタービン翼に比べ燃焼ガス温度の低

下は少なく、冷却空気量を少なくできる為、タービン効率の低下も少なくなる。本発明のタービン翼の構造部材として、金属材料或いはセラミックス材料のいずれも用いることができる。特に、セラミックス材料を用いた場合、燃焼ガスの着火或いは消火の誘発生する熱衝撃を耐酸化耐熱カーボン部材が吸収し、セラミックス部材の損傷を防止するという利点も生じる。

#### 実施例9

実施例7と同様のC/C材を基材とし、その表面にCVD法により表2中のB及びGのCVD条件で約50 $\mu$ m厚さのSiC被覆層を形成した。その後、10<sup>-5</sup>Torrの真空中で1600℃、1hの加熱処理を行なった。更に、実施例7と同様のゾル・ゲル法処理を行なった。本実施例ではこのようにして第1層を形成した後、実施例3と同様のプラズマ溶射を用いて、第2層として約50 $\mu$ m厚さのZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆層を設けた。その後、上記の加熱処理を行ない、更に実施例1と同様のゾル・ゲル法処理でクラック中にZrO<sub>2</sub>

を充填した。このようにして作製した本発明の被覆層は第5図、第6図と同様の断面組織を有しており、酸化試験、或いはプラズマ酸化試験の結果、実施例7の本発明の被覆層とほぼ同等の耐久性が得られた。

#### 実施例10

実施例7と同様のC/C材を基材として、その表面にプラズマ溶射法により、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆層を形成した。その方法は実施例3と同様でC/C材の表面にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を溶射し、約100 $\mu$ mの厚さの被覆層を形成した。その後、10<sup>-5</sup>Torrの真空中で1200℃、1hの加熱処理を行ない、更に、加熱処理で生じた被覆層中のクラック内にゾル・ゲル法処理でY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を充填した。

このようにして形成した本発明の被覆層は第2図とほぼ同様の組織であり、被覆層中に割れ幅が5~20 $\mu$ mのクラックが形成されていた。この被覆層を設けた試験片を用い、実施例7と同様の評価試験を実施した。なお、試験片の加熱温度はいずれの試験とも1100℃とした。その結果、

試験前と比べた重量減少量はいずれの試験でも1%以下であり、実施例7とほぼ同等の耐久性が得られた。

#### 実施例11

実施例7と同様のC/C材を基材として、その表面にCVD法で表2中のBの条件で約30 $\mu$ mの厚さのSiC被覆層を設けた。SiC被覆層は基材との熱膨張差により、その表面に亀甲状のクラックが形成され、そのクラックの割れ幅は5~10 $\mu$ mであつた。

次に、第19図に示すCVI装置を用い上記クラック中にSiCを形成した。図において、基板134を高周波電源131に接続された高周波コイル130をそなえた処理室に設置する。CVDガス供給系132よりガスを供給し、高周波コイルで加熱された基材上にSiC被覆を形成する。バルブ138を介して圧力調整室139及び排気系137により処理室の圧力を変動させる。CVIの条件は、基材134の温度1400℃で、約1~3秒間隔で処理室内の圧力を760Torr⇄

20 Torrに変動させて実施した。その結果、約1時間の処理で、上記のクラック中にSiCがほぼ充填することができた。

しかる後、その表面にCVD法でTiNを形成した。形成条件はCVDガスとしてTiCl<sub>4</sub>とN<sub>2</sub>を用い、基材温度1100℃で、約2時間の処理で約30μmの厚さのTiN被覆層を形成した。その後、10<sup>-3</sup>Torrの真空中で1600℃、1hの加熱処理を行ない、TiN被覆層中に割れ幅5~15μmのクラックを形成した。更に、上記のCVI装置を用いて、TiN被覆層のクラック中にSiCを充填する処理を実施した。その結果得られた本発明の被覆層は第1図とほぼ類似した組織が得られた。

このようにして作製した本発明の被覆層の耐久性評価として第14図に示す装置を用いてH<sub>2</sub>プラズマアークを形成し、その中で加熱する方法を実施した。加熱温度は1600℃で、加熱時間は10分間の加熱、10分間の冷却を20回繰り返した。このようなH<sub>2</sub>プラズマ中での耐久性試験

は高温のH<sub>2</sub>プラズマにさらされる核融合炉の耐熱炉壁材を模擬したものである。

なお、本実施例では、比較材として第5表に示す各種の試験片(T-102~T-104)も試験した。第6表は試験結果を示す。評価は試験前との重量変化を調べ重量減少量で行なった。

表 第 5

試験片No.	第1層			第2層		
	材質、厚さμ	加熱処理	クラックの充填	材質、厚さμ	加熱処理	クラックの充填
T-101	SiC, 30	なし	SiC	TiN, 30	あり	SiC
T-102	"	"	なし	"	"	なし
T-103	"	"	SiC	—	—	—

第 6 表

試験片No.	重量減少率 (%)
T-101	0.05
T-102	3.0
T-103	1.8

本発明の被覆層(T-101)はほとんど重量変化は認められなかったが、比較材(T-102~T-104)は数%の重量減少が生じていた。試験後の断面観察の結果、比較材では基材の一部がH<sub>2</sub>プラズマとの反応により損傷している部分が認められた。

一方、本発明の被覆層を設けた試験片は全く何ら損傷は認められなかった。第20図は上記の厚さ10mmのC/C材62の片側表面上記の本発明の被覆層61を設けた環境遮断特性に優れたC/C材66を用いた核融合炉用プラズマ生成室の構成体の一部の断面図を示す。C/C材66を設けた面が高温プラズマに曝され、C/C材はCuとCの複合材から成る中間構造体63を介し

てプラズマ生成室本体を構成するCu製の構造部材64と接合した構造である。構造部材64の内部には水冷を行なうための空隙通路65を設け、高温プラズマからの入熱を冷却水で冷却する構造である。

第20図に示す核融合炉用プラズマ生成室の構成体は、特に高温状態で水素プラズマに曝されるため、水素プラズマとC/C材を構成するカーボンとの反応が生じ、C/C材の消耗が著しくなる。このようなC/C材の消耗により、中間構造体或いは本体構造体が露出した場合、それらの構造体の損傷はその融点が高い為、更に著しくなり構成体自体の役割を失なってしまう。第20図に示した核融合炉用プラズマ生成室の構成体のモデルゼクメントを作製し、第14図に示す試験装置を用い、水素プラズマ中で耐久性の評価試験を実施した。C/C材66の表面温度は1400℃で、Cu製の構造部材64の温度は350℃である。加熱時間10分間、冷却時間10分間の繰り返しを20回実施した結果、水素プラズマに曝された

C/C材66に何ら損傷は認められず、核融合炉用プラズマ生成室の構成体は健全であつた。

#### 実施例12

実施例7と同様のC/C材を基材として、その表面にCVD法で表2中のBの条件で約30μmの厚さのSiCを設けた。しかる後、実施例10と同様にCVI法でSiC被覆層中のクラック中にSiCを充填した。その表面に、実施例10と同様にTiN被覆層を約5μm形成した。そして、その表面に上記の方法と同様に約30μmのSiC被覆層を設け、更にCVI法でクラック中にSiCを充填した。このようにして作製した本発明の被覆層は第7図の断面模式図とほぼ同様の組織であり、3層構造の中間層であるTiN被覆層にはクラックはほとんど認められなかつた。又、実施例11と同様の耐久性試験を実施した結果、重量減少量はわずかで実施例11とほぼ同程度にすぎなかつた。

#### 実施例13

ステンレス鋼(SUS304)を基材として、

ものと類似した組織であつた。

このような被覆層の耐久性試験は第21図に示す熔融塩中絶縁試験装置を用いて行なつた。図において、被覆層40を有する基材41を電極治具42ではさみ、その空間に熔融塩43を封入し、ヒータ44で加熱する。電極治具42と基板41との間のもれ電流を回路45で測定する。熔融塩は約650℃の38%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+62%Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>であり、本発明の被覆層を設けた試験片はこの熔融塩中にさらされている。又、試験片の温度は約650℃で、試験片と支持ケース(SUS304製)との間の絶縁性を調べた。このような耐久性評価は熔融塩を用いた燃料電池の絶縁板を模擬したものである。なお、比較の為、Ni-Cr合金層の上に約100μmのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆層を設けた試験片をも作製した。この場合、加熱処理、ソル・ゲル法処理は行なっていない。試験は約5時間の加熱保持、その後、室温まで冷却するのを10回繰り返した。

第22図はその結果を示す。第22図中白点の

実施例3と同様のプラズマ溶射法でAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆層を形成した。なお、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆層と基材との間には約50μmの厚さのNi-Cr合金層を設けた。その形成条件は実施例3の合金層の形成条件と同様である。その表面に約50μmの厚さのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆層を設けた。その形成条件はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を用い、プラズマ出力50kWでAr-H<sub>2</sub>プラズマで溶射した。しかる後、10<sup>-4</sup>Torrの真空中で950℃、1hの加熱処理を行なつた。その結果、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆層にクラックの割れ幅が10~20μmの亀甲状クラックが形成することができた。

次に、ソル・ゲル法を用い、クラック中にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を充填した。その処理は真空含浸、加熱処理(10<sup>-4</sup>Torr真空中で900℃、0.5h加熱)をそれぞれ5回繰り返す処理を行なつた。その後、その表面に再度、上記の条件で約50μmのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆層を形成し、加熱処理、更にソル・ゲル法処理を行なつた。このようにして作製した本発明の被覆層は第2図の被覆層を多層化した

本発明の被覆層を設けた試験片は10回の繰り返し後、絶縁特性の変化はほとんど認められなかった。一方、比較材は2回目以降、絶縁特性の低下が生じ、6回目以降では測定が困難となった。試験後の断面観察の結果、本発明の被覆層は何ら損傷は認められなかったが、比較材は被覆層がはく離した。

このように、被覆層と基材の熱膨張の差による熱応力によつて生じる被覆層の損傷（クラック）に $Al_2O_3$ を充填している為、熔融塩の浸透が生じない。一方、比較材はクラックを通じて熔融塩の浸透が生じ、その結果、絶縁特性の低下を招き、更に被覆層と合金層の境界の腐食による密着力の低下により被覆層のはく離に至つたと考えられる。このように本発明の被覆層は熔融塩等の環境中でも優れた絶縁特性を維持できる。

#### 〔発明の効果〕

本発明によれば高温の腐食環境下で使用される耐熱部材の腐食を長期間に亘つて防止する効果がある。

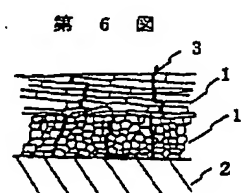
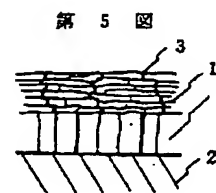
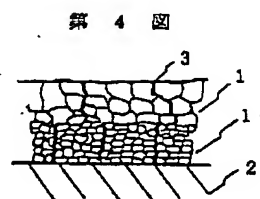
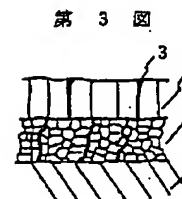
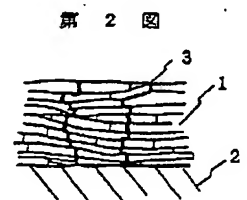
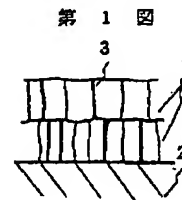
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図～第7図は本発明の被覆層を有した部材の断面模式図、第8図は本発明の被覆層のクラック内部の環境遮断材の充填状態の模式図、第9図はガスタービン部品の高温腐食模擬試験装置の略図、第10図、第11図は本発明の被覆層を設けたガスタービン静翼及び動翼の斜視図、第12図は本発明の被覆層を設けた燃焼器の断面図、第13図は高温酸化試験装置の略図、第14図は高温プラズマ中耐久性試験装置の略図、第15図、第16図A、第16図Bは金属材料或いはセラミックス材料を本体とする環境遮断部材の断面図、第17図、第18図は本発明の環境遮断部材を用いたガスタービン部品の斜視図、第19図はCVI装置の略図、第20図は本発明の環境遮断部材を用いた核融合炉用プラズマ生成室構成体の断面図、第21図は熔融塩中耐久性試験装置の断面図を示す。第22図は熔融塩中耐久性試験結果を示すグラフである。

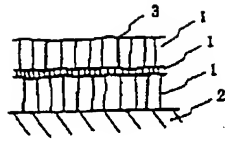
1…被覆層、2…基材、3…環境遮断材を充填し

た被覆層クラック、4…環境遮断材、10…翼面、11…下部ガスパス、12…上部ガスパス、13…被覆層、14…燃焼器本体、15…ロウ材、16…冷却空隙、20…プラズマ発生ガン、21…プラズマ、22…試験片、23…保持治具、24…冷却用ノズル、25…冷却水供給系、26…塩水噴霧ノズル、27…塩水供給系、30…高周波コイル、31…高周波電源、32…ガス供給系、33…プラズマ、34…試験片、35…保持治具、36…チェンバー、37…排気系、38…バルブ、39…圧力調整用チェンバー、40…被覆層、41…基材、42…電極治具、43…熔融塩、44…ヒータ、51…被覆層、52…C/C材、53…断熱材、54…金属材料、55…構造部材、56…空隙、57…耐酸化耐熱カーボン部材、61…被覆層、62…C/C材、63…中間構造体、64…構造体、65…冷却用空隙通路、66…環境遮断特性カーボン部材。

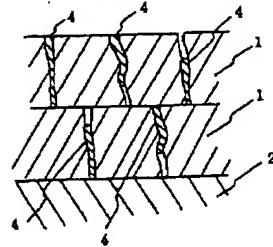
代理人 井理士 小川勝男



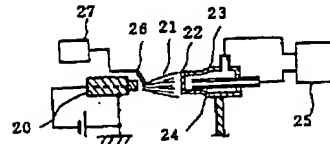
第 7 図



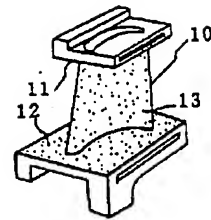
第 8 図



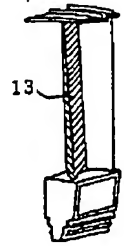
第 9 図



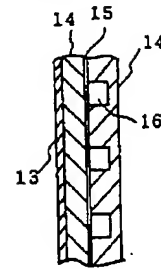
第 10 図



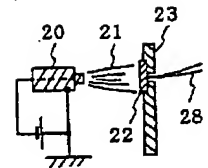
第 11 図



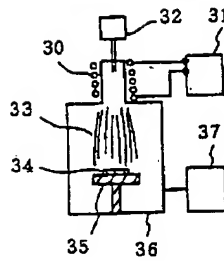
第 12 図



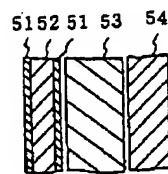
第 13 図



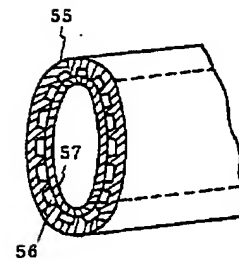
第 14 図



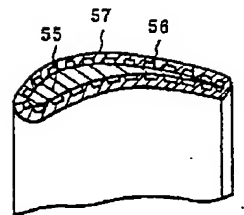
第 15 図



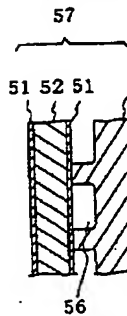
第 17 図



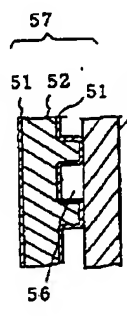
第 18 図



第 16A 図

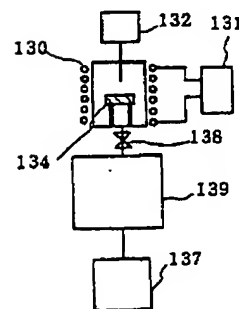


第 16B 図

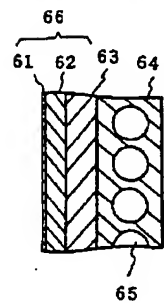


- 51...被覆層
- 52...カーボン・カーボン複合体
- 53...断熱材
- 54...金属材料
- 55...構造部材
- 56...空隙
- 57...耐酸化耐熱カーボン部材

第 19 図

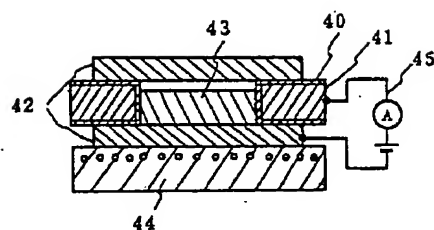


第 20 図

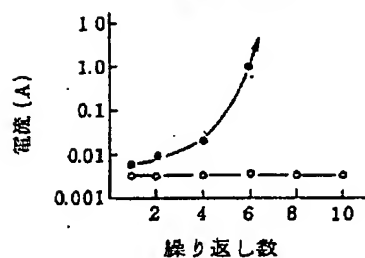




第 21 図



第 22 図



第 1 頁の続き

⑥Int. Cl. \*

C 23 C 14/06  
 14/08  
 14/30  
 16/32  
 F 01 D 5/28  
 G 21 B 1/00

識別記号

弁内整理番号

8722-4K  
 8722-4K  
 8520-4K  
 8722-4K  
 7910-3G  
 D 9014-2G

⑦発 明 者 小 川

率

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研  
 究所内

⑧発 明 者 土 井 昌 之

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研  
 究所内

⑨発 明 者 桐 原 誠 信

茨城県日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日  
 立工場内